

DERWENT-ACC-NO: 2002-427107

DERWENT-WEEK: 200459

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Material used as a heat insulating layer consists of a perovskite structure containing a lanthanide element

INVENTOR: DIETRICH, M; STOEVER, D ; VASSEN, R

PATENT-ASSIGNEE: FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH[KERJ] , DIETRICH M[DIETI], STOEVER D[STOEI], VASSEN R[VASSI]

PRIORITY-DATA: 2000DE-1056617 (November 15, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 1334220 B1	September 8, 2004	G	000	C23C 028/00
WO 200240745 A1	May 23, 2002	G	020	C23C 028/00
DE 10056617 A1	May 29, 2002	N/A	000	C04B 035/50
DE 10056617 C2	December 12, 2002	N/A	000	C04B 035/50
EP 1334220 A1	August 13, 2003	G	000	C23C 028/00
US 20040043261 A1	March 4, 2004	N/A	000	F03B 003/12
JP 2004514064 W	May 13, 2004	N/A	029	C23C 004/10

DESIGNATED-STATES: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR  
JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR AT BE CH CY DE  
DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 1334220B1	N/A	2001EP-0996641	November 8, 2001
EP 1334220B1	N/A	2001WO-DE04228	November 8, 2001
EP 1334220B1	Based on	WO 200240745	N/A
WO 200240745A1	N/A	2001WO-DE04228	November 8, 2001
DE 10056617A1	N/A	2000DE-1056617	November 15, 2000
DE 10056617C2	N/A	2000DE-1056617	November 15, 2000
EP 1334220A1	N/A	2001EP-0996641	November 8, 2001
EP 1334220A1	N/A	2001WO-DE04228	November 8, 2001
EP 1334220A1	Based on	WO 200240745	N/A
US20040043261A1	N/A	2001WO-DE04228	November 8, 2001
US20040043261A1	N/A	2003US-0416088	May 6, 2003
JP2004514064W	N/A	2001WO-DE04228	November 8, 2001
JP2004514064W	N/A	2002JP-0543052	November 8, 2001
JP2004514064W	Based on	WO 200240745	N/A

INT-CL (IPC): B32B015/04, B32B015/20 , B32B018/00 , B64G001/54 ,  
C04B035/50 , C23C004/08 , C23C004/10 , C23C004/12 , C23C024/04 ,

C23C028/00 , F01D005/28 , F03B003/12

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200240745A

**BASIC-ABSTRACT:**

**NOVELTY** - Material consists of a perovskite structure of formula  $ABO_3$  containing a lanthanide element.

**DETAILED DESCRIPTION** - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a component with a layer of the above material on its surface.

**Preferred Features:** Element A is La, Ce, Pr or Nd, and element B is Er, Tm, Yb or Lu. The material is especially  $LaYbO_3$ ,  $LaLuO_3$ ,  $LaErO_3$ ,  $LaTmO_3$ ,  $CeYbO_3$ ,  $CeLuO_3$ ,  $CeErO_3$ ,  $CeTmO_3$ ,  $PrYbO_3$ ,  $PrLuO_3$ ,  $PrErO_3$ ,  $PrTmO_3$ ,  $PrErO_3$ ,  $PrTmO_3$ ,  $NdYbO_3$ ,  $NdLuO_3$ ,  $NdErO_3$  or  $NdTmO_3$ . The material has a perovskite structure of formula:  $A'xA''1-xB'yB''1-yO_3$  (where  $x = 0-1$  and  $A' = A'' = La, Ce, Pr or Nd$ ; and  $B' = B'' = Er, Tm, Yb or Lu$ ). The material has melting temperature of above 1800, especially above 2000 deg. C.

**USE** - Used as a heat insulating layer (claimed).

**ADVANTAGE** - The material has low heat conductivity and a high thermal expansion coefficient.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.0/0

**TITLE-TERMS:** MATERIAL HEAT INSULATE LAYER CONSIST PEROVSKITE STRUCTURE  
CONTAIN  
ELEMENT

**DERWENT-CLASS:** L02 M13 P73 Q25 Q51 Q55

**CPI-CODES:** L02-G06; M13-H04;

**SECONDARY-ACC-NO:**

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-121237

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-335846

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/40745 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 28/00,  
24/04, 4/10, 4/08, 4/12, B32B 18/00, 15/20, 15/04, B64G  
1/54

Robert [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath  
(DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382  
Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04228

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM  
JÜLICH GMBH; Personal und Recht-Patente (PR-PT),  
52425 Jülich (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. November 2001 (08.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 56 617.0 15. November 2000 (15.11.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETRICH, Markus [DE/DE]; Martinusstrasse 3, 52428 Jülich (DE). VASSEN,

(54) Title: MATERIAL FOR THERMALLY LOADED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: WERKSTOFF FÜR TEMPERATURBELÄSTETE SUBSTRATE

(57) **Abstract:** The invention relates to a material, in particular for a thermal insulation layer, with increased thermal stability, a low heat conductivity and a large thermal coefficient of expansion. According to the invention, said material comprises lanthanides, in particular the elements La, Ce, Nd, Yb, Lu, Er or Tm, which preferably occur as a mixture in a Perovskite structure. Said thermal insulation layer is particularly suitable for replacing thermal insulation layers comprising yttrium stabilised zirconium oxides (YSZ) as the thermal stability thereof is given as well over 1200 °C.

WO 02/40745 A1

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft einen Werkstoff, insbesondere für eine Wärmedämmeschicht, mit erhöhter thermischer Stabilität, einer geringen Wärmeleitfähigkeit und einem großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der erfundungsgemäße Werkstoff umfasst Lanthanide, insbesondere die Elemente La, Ce, Nd, Yb, Lu, Er oder Tm, die vorteilhaft als Mischung in einer Perowskit-Struktur vorliegen. Diese Wärmedämmeschicht ist damit insbesondere geeignet, Wärmedämmeschichten aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) zu ersetzen, da ihre thermische Stabilität noch bis weit über 1200 °C gegeben ist.

## B e s c h r e i b u n g

## Werkstoff für temperaturbelastete Substrate

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff auf Basis von Perowskiten für Wärmedämmsschichten zum Schutz temperaturbelasteter Substrate, insbesondere für den Einsatz in einer Gasturbine.

5

Stand der Technik

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmsschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmsschicht dient hauptsächlich dem Oxidations-  
10 schutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200 °C realisiert werden.

15 Eine weitere Erhöhung auf über 1300 °C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ, nicht realisierbar. Das über Plamaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkon-  
20 oxid unterliegt bei Temperaturen über 1200 °C einer Phasenumwandlung, die innerhalb der Betriebszeit zu  
25

einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmsschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in der Haftvermittlerschicht  
5 und dem Substrat. Diese Temperatursteigerungen führen ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien  
10 gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmsschicht ablösen könnten.

#### Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material für eine  
15 Wärmedämmsschicht zu schaffen, welches die Anforderungen einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit, eines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und gleichzeitig einer Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300 °C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmsschicht zu schaffen.  
20

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Werkstoff mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch  
25 ein Bauteil mit einer, auf der Oberfläche befindlichen, Schicht aus diesem Werkstoff gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

5 Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß die Oxide der Seltenen Erden Elemente (Sc, Y), die in einer Perowskit-Struktur vorliegen, als Material besonders vor- teilhafte  
Eigenschaften für eine Wärmedämmsschicht aufweisen.

10 Der erfindungsgemäße Werkstoff nach Anspruch 1 ist da- her durch eine Perowskit-Struktur gekennzeichnet. Diese weist die allgemeine Formel  $ABO_3$  auf. Die A- und B-Positionen können dabei typischerweise von vielerlei Elementen eingenommen werden. Gemäß Anspruch 1 weist die Schicht wenigstens ein Element aus der Gruppe der Lanthanide für die A- oder B- Position auf. Die Gruppe der Lanthanide wird zusammen mit den Elementen Scandium und Yttrium auch die Gruppe der Seltenen Erden (SE) ge- nannt. Zu den Lanthaniden zählen die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 im Periodensystem der Elemen- te.

20 25 Für die Ausbildung einer Perowskit-Struktur sind unter- schiedlich große Kationen für die A- und B- Positionen notwendig. Insbesondere sind dies große Kationen für die A-Position und mittelgroße Kationen für die B-Position. Die Oxide der Seltenen Erden und deren Mi- schungen (SE-Gemisch) kristallisieren üblicherweise je nach Ionendurchmesser und Temperatur in drei verschie- denen Strukturen, der hexagonalen A-, der monoklinen B- und der kubischen C-Form aus.

Im Rahmen der Erfindung wurde jedoch gefunden, daß ein SE-Gemisch mit deutlich unterschiedlichen Ionenradien und bei einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. 1:1 in einer Perowskit-Struktur mit der allgemeinen Formel  
5  $ABO_3$  auskristallisiert.

Ein Perowskit bildet sich also vorteilhaft dann, wenn in dem Werkstoff nach Anspruch 2 die A-Position mit den großen Kationen von La, Ce oder Nd besetzt ist, und die B-Position z. B. von den Kationen von Yb, Lu, Er oder  
10 Tm eingenommen wird.

Damit ergeben sich besonders vorteilhafte Perowskit-Strukturen nach Anspruch 3 für die Verbindungen  $LaYO_3$ ,  $LaLuO_3$ ,  $LaErO_3$ ,  $LaTmO_3$ ,  $CeYO_3$ ,  $CeLuO_3$ ,  $CeErO_3$ ,  $CeTmO_3$ ,  
15  $PrYO_3$ ,  $PrLuO_3$ ,  $PrErO_3$ ,  $PrTmO_3$ ,  $NdYO_3$ ,  $NdLuO_3$ ,  $NdErO_3$  und  $NdTmO_3$ .

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des Werkstoffes sieht einen Mischperowskiten vor, bei dem die A- und/oder B-Positionen von wenigstens zwei verschiedenen Lanthaniden besetzt werden. Insbesondere für  
20  $A=A'=A''=(La, Ce, Pr, Nd)$  auf der A-Position und/oder  $B=B'=B''=(Er, Tm, Yb, Lu)$  auf der B-Position ergeben sich dadurch besonders geeignete Werkstoffe.

25

Die vorteilhafte Perowskit-Struktur des erfindungsge-mäßen Werkstoffes zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Schmelztemperatur aus. Gemäß Anspruch 5 liegen die Schmelztemperaturen für den Werkstoff je nach Material  
30 oberhalb von 1800 °C, insbesondere sogar oberhalb von

2000 °C. Bis zu dem Bereich, in dem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff vorteilhaft keine Phasenumwandlung, und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämm-  
5 schicht, eingesetzt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Werk-  
stoffs weist dieser einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aus. Weiterhin  
10 vorteilhaft ist auch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mk.

Ein Werkstoff mit diesen Eigenschaften eignet sich bes-  
onders gut als Wärmedämmsschicht auf einem metallischen  
Substrat, da der angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizient  
15 mechanische Spannungen zwischen den beiden Ma-  
terialien bei Temperaturerhöhung verringert, und die  
geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substra-  
tes regelmäßig verhindert.

20 Nach Anspruch 9 weist das erfindungsgemäße Bauteil eine auf der Oberfläche befindliche Schicht aus einem Werk-  
stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf.

Eine solche Schicht dient temperaturbelasteten Bautei-  
len als eine sehr effektive Wärmedämmsschicht, die auch  
25 Temperaturen bis weit über 1200 °C ohne Phasenumwand-  
lung übersteht. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit  
dieser Schicht werden regelmäßig hohe Temperaturen von  
der Bauteiloberfläche abgehalten. Das führt zu einem  
effizienteren Betrieb der Maschinen und/oder zu einer  
30 verlängerten Lebensdauer des Bauteils.

5 Vorteilhaft weisen das Material des Bauteils und das der Schicht einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Damit wird verhindert, daß thermisch bedingte Spannungen zu einem Abplatzen der Schicht von der Bauteiloberfläche führen.

10 Vorteilhaft wird zwischen der erfindungsgemäßen Schicht und dem Bauteil wenigstens eine weitere Schicht angeordnet, die beispielsweise als Haftvermittlerschicht die Haftung zwischen den einzelnen Schichten verbessert und als Oxidationsschutz für das Substrat wirkt.

15 Als geeignetes Material für eine solche Haftvermittlerschicht nach Anspruch 11 hat sich eine Legierung mit der allgemeinen Formel  $MCrAlY$  herausgestellt. Dabei bedeutet  $M$  entweder Nickel oder Kobalt,  $Cr$  ist Chrom,  $Al$  steht für Aluminium und  $Y$  bedeutet Yttrium.

20 Eine aus diesem Material bestehende Haftvermittlerschicht ist besonders temperaturbeständig und vorteilhaft an die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Schichten angepaßt.

Vorteilhaft ist auch eine Zwischenschicht aus einem Aluminid gemäß Anspruch 12.

25 Der erfindungsgemäße Werkstoff (Lanthaniden-Perowskit) kann auch vorteilhaft als oberste Schicht in einem mehrlagigen Schichtsystem eingesetzt werden, das auf ein Substrat aufgebracht wird. Dieses mehrlagige Schichtsystem kann aus einer HVS und mindestens zwei

weiteren Schichten bestehen. Im einfachsten Fall wäre das ein Zweilagensystem aus einer ersten YSZ-Schicht direkt auf der Haftvermittlerschicht und einer weiteren Oxidschicht, wie z. B.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , als zweite Schicht.

5

Auch ein vorteilhafter fließender Übergang zwischen diesen Schichten in Form von Konzentrationsgradienten kann hergestellt werden. Eine geeignete Ausführungsform des Bauteils nach Anspruch 13 weist eine auf der Oberfläche befindliche Schicht auf, bei der die Konzentration an Lanthaniden ausgehend von der Grenzfläche Bauteil/Schicht zur Oberfläche der Schicht hin ansteigt. Damit weist diese Schicht einen Konzentrationsgradienten bezüglich der Lanthanide auf.

15

Gemäß Anspruch 14 wird die Wärmedämmsschicht vorteilhaft auf der Oberfläche von Bauteilen einer Gasturbine angeordnet. Damit sind solche Gasturbinen auch mit höheren Gastemperaturen, insbesondere oberhalb von 1200 °C zu betreiben. Höhere Gastemperaturen bedeuten vorteilhaft eine Verbesserung des Wirkungsgrades einer Gasturbine.

20

#### Ausführungsbeispiele

25

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe aus Lanthanid-Perowskiten weisen regelmäßig eine hohe Schmelztemperatur > 2000 °C auf und zeigen im Bereich von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur keine Phasenumwandlung. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist sehr gering. Mit 1,45 W/mK

liegt sie z. B. beim  $\text{LaYbO}_3$  deutlich unter der des YSZ (2,1 W/mK) als dem heutigen Standard-WDS-Material.

5 Der thermische Ausdehnungskoeffizient von  $\text{LaYbO}_3$  wurde zu  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gemessen. Damit ist er für eine Keramik sehr groß, so daß der Unterschied zum metallischen Substratwerkstoff (Bauteil), auf den die Schichten aufgespritzt werden, gering gehalten werden kann. Das ermöglicht eine Verringerung der thermisch induzierten 10 Spannungen in der Wärmedämmsschicht.

15 Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß z. B.  $\text{LaYbO}_3$  im Temperaturbereich bis 1300 °C nur schlecht sintert. Dies ist jedoch für den Einsatz als Wärmedämmsschicht vorteilhaft. Wärmedämmsschichten weisen in der Regel 20 eine Porosität in der Größenordnung von 15 % auf. Durch diese Porosität wird einerseits die Wärmeleitfähigkeit herabgesetzt und andererseits ein Spannungsabbau durch lokale Rißbildung ermöglicht. Eine schlechte Sinterfähigkeit bedeutet, daß die Porosität erhalten bleibt.

25 Die Besonderheit der Seltenen Erden Perowskite besteht in der kontinuierlichen Austauschbarkeit der Seltenen Erden Ionen auf der A-Position und denjenigen auf der B-Position, da die SE-Ionen von ihrer äußeren Elektronenstruktur her sehr ähnlich sind. So kann z. B. das La im  $\text{LaYbO}_3$  kontinuierlich durch Nd oder das Yb durch Lu ersetzt werden. Die substituierten Perowskite werden dann durch die allgemeine Formel  $\text{A}'_x\text{A}''_{1-x}\text{B}'_y\text{B}''_{1-y}\text{O}_3$  mit 30  $0 \leq x, y \leq 1$  beschrieben. Diese Variation ermöglicht

eine Veränderung der thermophysikalischen Eigenschaften der Seltenen Erden Perowskite und somit deren Optimierung.

5 Wärmedämmsschichten auf Basis der erfindungsgemäßen Lanthanid-Perowskiten können auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden:

Beispiel A): LaYb<sub>0</sub><sub>3</sub>-WDS

10 Das LaYb<sub>0</sub><sub>3</sub> wird über eine Festkörperreaktion entsprechend La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -> 2 LaYb<sub>0</sub><sub>3</sub> dargestellt.

15 Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400 °C reaktionsgeglüht. Anschließend wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt.

20 Zuerst wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus industriell verfügbarem McrAlY-Pulver auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht. Anschließend wird die keramische Schicht aus Lanthanid-Perowskit in einer Dicke von ca. 0,3 mm mittels APS (atmosphärisches Plasmaspritzen) auf die Haftvermittlerschicht (HVS) gespritzt.

25

Beispiel B): LaLu<sub>0</sub><sub>3</sub>- WDS, *Ergebnis B*

Das LaLu<sub>0</sub><sub>3</sub>-Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - und Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei 1400 °C hergestellt. Aus diesem Pulver

werden Ingots für den EB-PVD (electron beam physical vapor deposition, Elektronenstrahl-PVD) Prozeß gefertigt.

5        Als Haftvermittlerschicht kann eine über LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) und anschließende Glättung hergestellte Schicht oder eine Platinaluminidschicht dienen.

10      Das mit der Haftvermittlerschicht versehene Substrat wird mit Hilfe des LaLu<sub>0,3</sub>-Ingots über EB-PVD beschichtet.

Beispiel C) : Mehrlagige oder gradierte Schicht

15      PrLu<sub>0,3</sub> wird wie das LaYb<sub>0,3</sub> in A) hergestellt. Wiederum wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus MCrAlY-Pulver mit M = Ni oder Co, auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht.

20      Auf diese Haftvermittlerschicht wird dann mittels APS zuerst eine YSZ-Schicht aufgebracht und darauf mit der gleichen Methode eine PrLu<sub>0,3</sub>-Schicht. Ebenso ist es möglich, die zwei Oxide in einem kontinuierlichen Konzentrationsgradienten vom YSZ zum PrLu<sub>0,3</sub> zu spritzen und somit eine gradierte WDS herzustellen.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Werkstoff, dadurch gekennzeichnet,  
daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen  
Formel  $ABO_3$  aufweist und wenigstens ein Element aus  
der Gruppe der Lanthanide umfaßt.

5

2. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß er wenigstens ein Element aus der Gruppe  
A = (La, Ce, Pr, Nd) auf der A-Position und ein  
10 Element aus der Gruppe  
B = (Er, Tm, Yb, Lu) auf der B-Position aufweist.

10

3. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß er als Material eine der Verbindungen  $LaYbO_3$ ,  
 $LaLuO_3$ ,  $LaErO_3$ ,  $LaTmO_3$ ,  $CeYbO_3$ ,  $CeLuO_3$ ,  $CeErO_3$ ,  $CeTmO_3$ ,  
 $PrYbO_3$ ,  $PrLuO_3$ ,  $PrErO_3$ ,  $PrTmO_3$ ,  $NdYbO_3$ ,  $NdLuO_3$ ,  
 $NdErO_3$  oder  $NdTmO_3$  aufweist.

20

4. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1  
bis 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen For-  
25 mel  $A'_x A''_{1-x} B'_y B''_{1-y} O_3$  mit  $0 \leq x, y \leq 1$  aufweist,  
und wenigstens zwei verschiedene Elemente aus der  
Gruppe  
 $A=A'=A''=(La, Ce, Pr, Nd)$  auf der A-Position

und/oder zwei verschiedene Elemente aus der Gruppe B=B'=B''= (Er, Tm, Yb, Lu) auf der B-Position aufweist.

5. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Schmelztemperatur oberhalb von 1800 °C, insbesondere oberhalb von 2000 °C.
10. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
15. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mK.
20. Verwendung eines Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wärmedämmsschicht.
25. 9. Bauteil mit einer auf der Oberfläche angeordneten Schicht aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8.
10. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 9, mit einer oder mehreren zwischen Bauteil und Schicht befindlichen weiteren Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder metallischen Werkstoffen.

11. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 10,  
gekennzeichnet durch  
eine MCrAlY-Legierung als Material für die weitere  
Zwischenschicht mit M = Element aus der Gruppe (Co,  
5 Ni).
12. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9  
bis 11,  
gekennzeichnet durch  
10 eine Aluminidschicht als Material für eine weitere  
Zwischenschicht.
13. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9  
bis 12,  
15 mit einer Schicht, in der eine steigende Konzentra-  
tion an Lanthaniden von der Grenzfläche Bau-  
teil/Schicht hin zur Oberfläche der Schicht vor-  
liegt.
- 20 14. Gasturbine als Bauteil nach einem der vorhergehen-  
den Ansprüche 9 bis 13.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Inte  
al Application No  
PC : 01/04228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C23C28/00	C23C24/04	C23C4/10	C23C4/08	C23C4/12
	B32B18/00	B32B15/20	B32B15/04	B64G1/54	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C B32B B64G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 919 647 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2 June 1999 (1999-06-02) column 2, line 17 -column 4, line 48	1,5-9, 13,14 10-12
A		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 027886 A (HITACHI LTD), 27 January 1998 (1998-01-27) abstract	1
Y	US 5 244 753 A (GAMO TAKAHARU ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) column 5, line 10 -column 5, line 60; table 1 column 3, line 62 -column 4, line 8	2
	---	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

13 March 2002

Date of mailing of the International search report

20/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thanos, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	al Application No
PC	: 01/04228

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 40 926 C (DORNIER GMBH) 15 January 1998 (1998-01-15) page 2, line 44 -page 2, line 61; figure 1; table 1 -----	2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	ntal Application No
PCT	E 01/04228

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0919647	A	02-06-1999	JP	3221412 B2		22-10-2001
			JP	11217562 A		10-08-1999
			EP	0919647 A1		02-06-1999
			US	2001027856 A1		11-10-2001
JP 10027886	A	27-01-1998	NONE			
US 5244753	A	14-09-1993	JP	2870126 B2		10-03-1999
			JP	4034862 A		05-02-1992
			JP	4101360 A		02-04-1992
			US	5314508 A		24-05-1994
DE 19640926	C	15-01-1998	DE	19640926 C1		15-01-1998
			WO	9815961 A1		16-04-1998

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Inte **re des Aktenzeichen**  
PC **E 01/04228**

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C23C28/00	C23C24/04	C23C4/10	C23C4/08	C23C4/12
	B32B18/00	B32B15/20	B32B15/04	B64G1/54	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C23C B32B B64G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 919 647 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2. Juni 1999 (1999-06-02)	1,5-9,
A	Spalte 2, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 48	13,14 10-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 027886 A (HITACHI LTD), 27. Januar 1998 (1998-01-27) Zusammenfassung	1
Y	US 5 244 753 A (GAMO TAKAHARU ET AL) 14. September 1993 (1993-09-14) Spalte 5, Zeile 10 -Spalte 5, Zeile 60; Tabelle 1 Spalte 3, Zeile 62 -Spalte 4, Zeile 8	2
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13. März 2002

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

20/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thanos, I

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	ales Aktenzeichen
PC	: 01/04228

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 40 926 C (DORNIER GMBH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 2, Zeile 44 -Seite 2, Zeile 61; Abbildung 1; Tabelle 1 -----	2

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intell	des Aktenzeichen
PC	E 01/04228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0919647	A	02-06-1999	JP	3221412 B2		22-10-2001
			JP	11217562 A		10-08-1999
			EP	0919647 A1		02-06-1999
			US	2001027856 A1		11-10-2001
JP 10027886	A	27-01-1998	KEINE			
US 5244753	A	14-09-1993	JP	2870126 B2		10-03-1999
			JP	4034862 A		05-02-1992
			JP	4101360 A		02-04-1992
			US	5314508 A		24-05-1994
DE 19640926	C	15-01-1998	DE	19640926 C1		15-01-1998
			WO	9815961 A1		16-04-1998